

N° d'ordre 2368

Série A n° 1502

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de Paris

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Ernest Kahane

---

## DEUXIÈME THÈSE

*Première thèse* : L'action de l'acide perchlorique  
sur les matières organiques et ses applications analytiques

*Deuxième thèse* : Remarques sur l'analyse indirecte

Soutenues le 12 juillet 1934 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN, *Président*

V. AUGER }  
E. DARMOIS } *Examineurs*

---

PARIS

HERMANN & C<sup>o</sup>, EDITEUR

6, rue de la Sorbonne

---

1934



N° d'ordre 2368

Série A n° 1502

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de Paris

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Ernest Kahane

---

## DEUXIÈME THÈSE

*Première thèse* : L'action de l'acide perchlorique  
sur les matières organiques et ses applications analytiques

*Deuxième thèse* : Remarques sur l'analyse indirecte

Soutenues le      juillet 1934 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN, *Président*

V. AUGER }  
E. DARMOIS } *Examineurs*

---

PARIS

HERMANN & C<sup>ie</sup>, EDITEUR

6, rue de la Sorbonne

---

1934

# Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen honoraire . . . . . M. MOLLIARD.  
Doyen . . . . . C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

|                              |   |                  |                 |
|------------------------------|---|------------------|-----------------|
| Professeurs honoraires . . . | { | H. LE CHATELIER. | Léon BRILLOUIN. |
|                              |   | H. LEBESGUE.     | GOURSAT.        |
|                              |   | A. FERNBACH.     | WALLERANT.      |
|                              |   | A. LEDUC.        | GUILLET.        |
|                              |   | Emile PICARD.    | PECHARD.        |
|                              |   | Rémy PERRIER.    | FREUNDLER.      |

## PROFESSEURS

|                          |   |                                                       |                            |                                                     |
|--------------------------|---|-------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|
| P. JANET . . . . .       | T | Electrotechnique générale.                            | E. DARMOIS . . . . .       | Physique.                                           |
| G. BERTRAND . . . . .    | T | Chimie biologique.                                    | A. DEBIERNE . . . . .      | Radioactivité.                                      |
| Mme P. CURIE . . . . .   | T | Physique générale.                                    | A. DUFOUR . . . . .        | T Physique (P. C. N.).                              |
| M. CAULLERY . . . . .    | T | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             | L. DUNOYER . . . . .       | Optique appliquée.                                  |
| G. URBAIN . . . . .      | T | Chimie générale.                                      | A. GUILLIERMOND . . . . .  | T Botanique (P. C. N.).                             |
| Emile BOREL . . . . .    | T | Calcul des probabilités et Physique mathém.           | M. JAVILLIER . . . . .     | Chimie biologique                                   |
| L. MARCHIS . . . . .     | T | Aviation.                                             | L. JOLEAUD . . . . .       | Paléontologie.                                      |
| Jean PERRIN . . . . .    | T | Chimie physique.                                      | ROBERT-LÉVY . . . . .      | Zoologie.                                           |
| H. ABRAHAM . . . . .     | T | Physique.                                             | H. MOUTON . . . . .        | Chimie physique.                                    |
| E. CARTAN . . . . .      | T | Géométrie supérieure.                                 | P. PICARD . . . . .        | Zoologie (Evolution des êtres organisés).           |
| L. LAPICQUE . . . . .    | T | Physiologie végétale.                                 | Henri VILLAT . . . . .     | T Mécanique des fluides et applications.            |
| E. VESSIOT . . . . .     | T | Théorie des fonctions et théorie des transformations. | Ch. JACOB . . . . .        | T Géologie.                                         |
| A. COTTON . . . . .      | T | Physique.                                             | P. PASCAL . . . . .        | T Chimie minérale.                                  |
| J. DRACH . . . . .       | T | Analyse supérieure.                                   | M. FRÉCHET . . . . .       | T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. |
| Charles FABRY . . . . .  | T | Physique.                                             | E. ESCLANGON . . . . .     | T Astronomie.                                       |
| Charles PÉREZ . . . . .  | T | Zoologie.                                             | Mme RAMART-LUCAS . . . . . | Chimie organique.                                   |
| Léon BERTRAND . . . . .  | T | Géologie structurale et géologie appliquée.           | H. BÉGHIN . . . . .        | T Mécanique physique et expérimentale.              |
| E. BLAISE . . . . .      | T | Chimie organique.                                     | Foch . . . . .             | Mécanique expérimentale des fluides.                |
| R. LESPIEAU . . . . .    | T | Théories chimiques.                                   | PAUTHENIER . . . . .       | Physique (P. C. N.).                                |
| P. PORTIER . . . . .     | T | Physiologie comparée.                                 | DE BROGLIE . . . . .       | T Théories physiques.                               |
| E. RABAUD . . . . .      | T | Biologie expérimentale.                               | CHRÉTIEN . . . . .         | Optique appliquée.                                  |
| P.-A. DANGEARD . . . . . | T | Botanique.                                            | P. JOB . . . . .           | Chimie générale.                                    |
| V. AUGER . . . . .       | T | Chimie appliquée.                                     | JABROUST . . . . .         | Physique du Globe.                                  |
| M. GUICHARD . . . . .    | T | Chimie minérale.                                      | PRENANT . . . . .          | Zoologie.                                           |
| Paul MONTEL . . . . .    | T | Mécanique rationnelle.                                | VILLEY . . . . .           | Mécanique physique et expérimentale.                |
| P. WINTREBERT . . . . .  | T | Anatomie et histologie comparées.                     | BOHN . . . . .             | Zoologie (P. C. N.).                                |
| L. BLARINGHEM . . . . .  | T | Botanique.                                            | COMBES . . . . .           | Sciences naturelles (P. C. N.).                     |
| O. DUBOSQ . . . . .      | T | Biologie maritime.                                    | GARNIER . . . . .          | Mécanique rationnelle.                              |
| G. JULIA . . . . .       | T | Mécanique analytique.                                 | PÉRÉS . . . . .            | Mécanique des fluides.                              |
| C. MAUGUIN . . . . .     | T | Minéralogie.                                          | HACKSPILL . . . . .        | Chimie (P. C. N.).                                  |
| A. MICHEL-LÉVY . . . . . | T | Pétrographie.                                         | LAUGIER . . . . .          | Physiologie générale.                               |
| H. BÉNARD . . . . .      | T | Mécanique expérimentale des fluides.                  | TOUSSAINT . . . . .        | Technique Aéronautique.                             |
| A. DENJOY . . . . .      | T | Calcul différentiel et calcul intégral.               | M. CURIE . . . . .         | Physique (P. C. N.).                                |
| L. LUTAUD . . . . .      | T | Géographie physique et géologie dynamique.            | G. RIBAUD . . . . .        | T Hautes températures.                              |
| Eugène BLOCH . . . . .   | T | Physique théorique et physique céleste.               | CHAZY . . . . .            | Mathématiques.                                      |
| G. BRUHAT . . . . .      | T | Physique.                                             | GANET . . . . .            | Chimie (P. C. N.).                                  |
|                          |   |                                                       | CHOZE . . . . .            | Physique.                                           |
|                          |   |                                                       | DUPONT . . . . .           | Chimie (P. C. N.).                                  |
|                          |   |                                                       | LANQUINE . . . . .         | Géologie.                                           |

Secrétaire . . . . . A. PACAUD.  
Secrétaire honoraire . . . . . D. TOMBECK.





## CHAPITRE PREMIER

### Généralités

**L'***analyse quantitative* d'un système consiste à déterminer les masses de chacun des constituants, et elle s'effectue par la mesure de propriétés qui sont des fonctions connues de la masse des substances à doser.

La méthode d'analyse la plus répandue consiste à isoler chacun des constituants sous la forme d'un dérivé spécifique et à mesurer une propriété de ce dérivé. C'est ce qu'on appelle l'*analyse directe* et c'est la méthode courante qui est appliquée en particulier dans l'immense majorité des techniques *gravimétriques*.

Une autre forme très générale de l'analyse quantitative consiste à mesurer une propriété du système sans effectuer de séparation préalable. C'est le principe de la plupart des techniques *volumétriques*, *colorimétriques*, *polarimétriques*, etc. Lorsque la propriété mesurée est présentée par un seul des constituants, la méthode appartient encore à l'analyse directe.

Il y a lieu de noter que d'après cette définition, les méthodes d'*analyse par différence* appartiennent elles-mêmes à la catégorie des analyses directes, puisque la propriété utilisée, — qui est en général la faculté de précipiter sous l'effet d'un certain réactif — n'est présentée dans le mélange que par le constituant à doser.

Il arrive enfin que la propriété mesurée appartienne non plus à un seul constituant, mais à plusieurs. Il en est ainsi lorsqu'on analyse un mélange de substances très voisines. Les déterminations ont une valeur globale, elles sont inutilisables isolément, mais elles permettent d'établir des équations dont la résolution

fournit les résultats cherchés (V. Auger). L'analyse indirecte ainsi effectuée consiste à établir autant d'équations qu'il y a de corps distincts dont les propriétés ont été mesurées en commun, c'est-à-dire autant qu'il y a d'inconnues.

\*  
\*\*

On ne s'adresse à l'analyse indirecte que lorsque la séparation physique ou chimique des constituants du système est presque impossible, c'est-à-dire lorsque les substances à doser sont voisines les unes des autres au point de ne pas présenter de propriétés sélectives quantitativement utilisables.

Des techniques d'analyse indirecte ont été proposées pour certains groupes de corps simples, comme les halogènes (chlore, brome et iode), les métaux alcalins (potassium, rubidium et césium), (sodium, potassium), les métaux alcalino-terreux (strontium et baryum), les métaux des terres rares, etc.; parmi les corps composés, pour des substances à fonction acide: (anhydride et acide sulfurique, anhydride et acide acétique), pour des complexes (polytungstates et polymolybdates), pour de nombreuses classes de substances organiques: mélange d'hydrocarbures, d'acides, d'alkaloïdes, etc.

Les méthodes indirectes ont été appliquées aux systèmes difficilement séparables comme un pis-aller, et elles ont été supplantées par des méthodes directes aussitôt que celles-ci ont pu être mises au point. Il n'est pas certain que la substitution ait toujours été avantageuse et il n'est pas impossible que, dans certains cas, il puisse y avoir intérêt à généraliser l'emploi des méthodes indirectes qui sont de nature à simplifier de nombreuses techniques analytiques.

\*  
\*\*

L'un des arguments qui ont été le plus fréquemment opposés à l'analyse indirecte est l'absence d'une séparation des corps dosés. L'analyse indirecte n'apporte pas l'élément tangible de sécurité qui semble résulter de la pesée distincte des composés caractéristiques des éléments dosés.

Cet argument vaut tout au plus pour certaines analyses délicates et exceptionnelles comme le sont par exemple des expertises. Dans la pratique courante de l'analyse chimique, on ne se donne jamais la peine de vérifier la pureté de l'espèce isolée. Les

analyses sont effectuées en série, dans un milieu qualitativement bien connu et dont la composition quantitative ne varie qu'entre des limites étroites. C'est l'étude préliminaire, l'étude de la méthode analytique elle-même, qui montre toujours sur quel genre de sécurité et sur quelle précision on peut compter.

L'argument de l'insécurité d'une analyse où le dosage proprement dit n'a pas été précédé d'une séparation a été opposé à la majeure partie des méthodes volumétriques, colorimétriques et des innombrables méthodes physico-chimiques actuellement en usage : il ne semble pas avoir nui sérieusement à la généralisation de leur emploi. Il est cependant incontestable que ces méthodes, aussi bien que celles de l'analyse indirecte, sont exposées à des erreurs grossières si elles sont pratiquées dans des milieux qui diffèrent notablement du milieu précis pour l'étude duquel elles ont été établies. A cet égard donc, les méthodes indirectes ne présentent pas d'inconvénient fondamental et leur discrédit est dû presque toujours à l'absence d'une étude critique suffisamment approfondie et, en particulier, d'une étude précisant leur domaine d'application.

La plupart des méthodes gravimétriques directes, surtout parmi les mieux étudiées, ne peuvent être appliquées que dans des conditions assez étroitement définies où il a été démontré, soit que leurs causes d'erreur sont peu importantes, soit qu'elles se trouvent fortuitement compensées. Si les méthodes indirectes avaient fait l'objet d'une étude aussi attentive et surtout si l'on avait pris soin de définir leurs limites d'application, il ne serait pas permis de les rejeter *a priori* d'une façon aussi absolue qu'on le fait habituellement.

\*  
\* \*

Dans les rares circonstances où cette étude a été faite, l'analyse indirecte a donné de précieux renseignements. On peut citer de nombreuses méthodes que l'on ne songe pas en général à rattacher à l'analyse indirecte, mais qui lui appartiennent incontestablement. La *méthode des restes*, sous sa forme primitive et sous la forme qui lui a été donnée par Champetier dans l'étude des hydrates des alcalicelluloses, la *méthode de Darmais* d'identification polarimétrique des systèmes binaires, les innombrables *indices* destinés à la caractérisation d'éléments peu séparables comme ceux qu'on rencontre en chimie organique, les détermi-

nations de *poids atomiques* considérés comme moyen de calcul de la distribution des isotopes, etc., etc., toutes ces méthodes utilisées d'une façon critique ou dans le domaine pour lequel elles ont été établies, se sont montrées d'une efficacité sur laquelle il est inutile d'insister.

Comme c'est généralement en poussant à l'extrême que l'on démontre l'absurdité de l'analyse indirecte, il n'est pas superflu de rappeler que dans certains cas, c'est précisément à l'extrême que l'analyse indirecte a rendu les services les plus précieux. Il serait facile de chercher les exemples où le dosage direct du constituant essentiel d'un système a donné un résultat inutilisable tel que 99,9 %, mais où l'analyse indirecte, par une détermination de poids atomique, voire de densité ou d'indice de réfraction, a clairement démontré la présence d'une petite quantité d'un satellite.

\*  
\* \*

Un élément important de la suspicion qui pèse sur l'analyse indirecte est la difficulté de rattacher l'approximation des résultats aux erreurs expérimentales.

Les chimistes font en général peu de calculs d'erreurs et ils se contentent fréquemment du sentiment intuitif et souvent trompeur qu'ils possèdent de la subordination de l'erreur sur l'inconnue à l'erreur sur la donnée. C'est ainsi que leur sens critique a parfois été mis en défaut pour de simples analyses par différence : méthode de Charpentier-Volhard, formule des borotungstates (exemple cité par Auger), etc., et que certains d'entre eux sont désorientés par le calcul relativement compliqué des erreurs dans l'analyse indirecte.

Je me propose, dans le chapitre suivant, de montrer comment le calcul d'erreurs, appliqué non pas aux inconnues elles-mêmes, mais à leur rapport, peut donner des renseignements intéressants sur la valeur des différentes méthodes d'analyse indirecte, et comment il permet de les comparer aisément.

Dans un troisième chapitre, je donnerai quelques exemples de calcul graphique de l'analyse indirecte.

Dans un quatrième chapitre, je réunirai quelques observations concernant l'analyse indirecte des systèmes ternaires, et dans un cinquième chapitre, j'appliquerai ces observations à l'analyse polarimétrique.

## CHAPITRE II

### Calcul des erreurs dans l'analyse indirecte

Je n'ai l'intention, ni d'étudier ce problème sous sa forme générale, ni d'entrer dans le détail de sa discussion. Lorsqu'on le rapporte aux inconnues, il n'est pas toujours facile de présenter le calcul des erreurs de l'analyse indirecte sous une forme simple qui permette les comparaisons, et je laisse à R. Pottier, qui a entrepris ce travail, le soin de le mener à bien.

Il est cependant utile de faire remarquer que dans beaucoup de cas, surtout dans l'analyse des systèmes binaires, on ne demande pas à l'analyse indirecte une réponse au sujet de la quantité absolue des deux constituants. Les inconnues pratiques sont souvent *la somme des deux constituants et leur rapport*. Il en était ainsi, par exemple, dans l'étude d'une solution de bases organiques (choline et acétylcholine) pour laquelle j'ai donné une méthode indirecte d'analyse basée sur la pesée des phosphotungstates d'une part, et de leur résidu d'incinération, d'autre part. Les renseignements pratiquement utilisables étaient moins le poids de chacune des bases que leur poids total, qui indiquait la concentration globale de la solution, et leur rapport qui indiquait le taux de décomposition de la substance primitive.

Bien que ce problème soit mathématiquement équivalent au problème classique, il semble que le calcul d'erreurs se présente d'une façon plus simple et plus suggestive dans ce cas que dans la résolution du système par rapport aux inconnues proprement dites, et qu'il permette de caractériser rigoureusement l'approximation d'une méthode d'analyse indirecte.

\*  
\*\*

Etudions, à titre d'exemple, un cas extrêmement simple, et prenons pour fixer les idées une des méthodes gravimétriques d'analyse indirecte les plus traditionnellement citées.

Le mélange de sels de sodium et de potassium peut être analysé par pesée des chlorures, puis des sulfates. Les deux déterminations permettent d'établir un système de deux équations du premier degré à deux inconnues, qui se présente de façon un peu différente, suivant que l'on adopte pour inconnues les masses ou le nombre d'équivalents-grammes des deux métaux. Utilisons la deuxième notation et désignons par  $x$  et  $y$  le nombre d'atomes-grammes de sodium et de potassium contenus dans la prise d'essai, par  $E$  les équivalents-grammes des sels et des radicaux, et par  $P$  et  $P'$  les poids observés :

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{ClNa}} x + E_{\text{ClK}} y &= P \\ E_{\text{SO'Na}} x + E_{\text{SO'K}} y &= P' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

On obtient par simple soustraction des deux équations :

$$x + y = \frac{P' - P}{E_{\text{SO'}} - E_{\text{Cl}}} \quad (2)$$

En négligeant les erreurs sur les coefficients, et en prenant les dérivées logarithmiques, on voit que :

$$\left| \frac{\Delta(x+y)}{x+y} \right| \leq \left| \frac{\Delta P'}{P'} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| \quad (3)$$

L'erreur relative sur la somme des constituants est donc d'un ordre de grandeur double de celui d'un dosage direct, ce qui n'est pas réhibitoire.

\*  
\*\*

Voyons maintenant comment s'exprime l'erreur relative sur le rapport des substances dosées. Le système d'équations (1) se résout en  $\frac{x}{y}$  de la façon suivante :

$$\frac{x}{y} = \frac{E_{\text{SO'K}} P - E_{\text{ClK}} P'}{E_{\text{ClNa}} P' - E_{\text{SO'Na}} P} = \frac{E_{\text{SO'K}} \frac{P}{P'} - E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClNa}} - E_{\text{SO'Na}} \frac{P}{P'}} \quad (4)$$

Négligeons encore les erreurs sur les coefficients et prenons les dérivées logarithmiques :

$$\begin{aligned}\frac{d \frac{x}{y}}{\frac{x}{y}} &= \frac{E_{SO^4K^2} d \frac{P}{P'}}{E_{SO^4K^2} \frac{P}{P'} - E_{ClK}} + \frac{E_{SO^4Na^2} d \frac{P}{P'}}{E_{ClNa} - E_{SO^4Na^2} \frac{P}{P'}} \\ \frac{d \frac{x}{y}}{\frac{x}{y}} &= \frac{d \frac{P}{P'}}{\frac{P}{P'} - \frac{E_{ClK}}{E_{SO^4K^2}}} + \frac{d \frac{P}{P'}}{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO^4Na^2}} - \frac{P}{P'}}\end{aligned}\quad (5)$$

et par suite :

$$\frac{d \frac{x}{y}}{\frac{x}{y}} = \frac{d \frac{P}{P'}}{\frac{P}{P'}} \left[ \frac{\frac{P}{P'}}{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO^4Na^2}} - \frac{P}{P'}} + \frac{\frac{P}{P'}}{\frac{P}{P'} - \frac{E_{ClK}}{E_{SO^4K^2}}} \right] \quad (6)$$

Cette formule montre tout d'abord que l'erreur relative sur le rapport des substances dosées est proportionnelle à l'erreur commise sur le rapport des chiffres expérimentaux. Elle permet ensuite de rechercher aisément dans quel domaine de concentration relative des deux constituants l'analyse indirecte est applicable avec une approximation donnée. Elle montre enfin qu'une méthode d'analyse indirecte est à cet égard, d'autant meilleure que l'écart des rapports des deux formes de dosage est plus grand, ou plus exactement que leur quotient est plus différent de l'unité.

\*  
\* \*

Cherchons pour quelle valeur du rapport  $\frac{x}{y}$  l'analyse indirecte présente son maximum de précision, et pour cela, déterminons la valeur de  $\frac{P}{P'}$  pour laquelle l'expression entre parenthèses de la formule (6) atteint son minimum. Cette expression est de la forme :

$$\frac{u}{a - u} + \frac{u}{u - b}$$

Sa dérivée par rapport à  $u$  est :

$$\frac{a}{(a - u)^2} - \frac{b}{(u - b)^2}$$

et elle s'annule pour :

$$a(u-b)^2 = b(a-u)^2$$

ou :

$$u^2 = ab.$$

La précision est donc maxima lorsque :

$$\frac{P}{P'} = \sqrt{\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2}} \cdot \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}'\text{K}^2}}} \quad (7)$$

c'est-à-dire lorsque le quotient des résultats expérimentaux est la moyenne proportionnelle des quotients qui correspondraient à chacun des corps purs.

En portant cette valeur dans l'équation (4), on trouve que cette condition est réalisée lorsque

$$\frac{x}{y} = \frac{E_{\text{SO}'\text{K}^2} \sqrt{\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2}} \cdot \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}'\text{K}^2}}} - E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClNa}} - E_{\text{SO}'\text{Na}^2} \sqrt{\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2}} \cdot \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}'\text{K}^2}}}}$$

ou en divisant le numérateur et le dénominateur par

$\sqrt{E_{\text{ClNa}} E_{\text{ClK}}} :$

$$\frac{x}{y} = \frac{\sqrt{\frac{E_{\text{SO}'\text{K}^2}}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2}}} - \sqrt{\frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClNa}}}}}{\sqrt{\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{ClK}}}}} - \sqrt{\frac{E_{\text{SO}'\text{Na}^2}}{E_{\text{SO}'\text{K}^2}}}}.$$

Cette expression est de la forme :

$$\frac{x}{y} = \frac{\alpha - \beta}{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha}}$$

qui se simplifie en :

$$\frac{x}{y} = \alpha\beta$$

et par conséquent :

$$\frac{x}{y} = \sqrt{\frac{E_{\text{SO}'\text{K}^2} E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2} E_{\text{ClNa}}}}.$$

Cette formule s'interprète aisément lorsqu'on l'écrit de la façon suivante :

$$\frac{E_{\text{ClNa}} x}{E_{\text{ClK}} y} = \frac{E_{\text{SO}'\text{K}^2} y}{E_{\text{SO}'\text{Na}^2} x}. \quad (8)$$

L'analyse présente son maximum de précision lorsque le rapport des poids de chlorures de sodium et de potassium est égal à l'inverse du rapport correspondant des sulfates. Ce résultat est général.

\*  
\* \*

Ce calcul ne présente pas en réalité un très grand intérêt pratique, puisqu'on ne choisit pas le rapport des constituants d'un mélange soumis à l'analyse indirecte et que le simple bon sens indique que ce rapport doit être de l'ordre de grandeur de l'unité.

Par contre, comme il définit les conditions où chaque méthode d'analyse indirecte donne les meilleurs résultats, il permet de les comparer les unes aux autres dans leurs conditions les plus avantageuses d'application.

Reprenons en effet, la formule (6) et portons-y la valeur (7) de  $\frac{P}{P'}$ , correspondant au mélange dont l'analyse est le plus favorable :

$$\frac{d \frac{x}{y}}{\frac{x}{y}} = \frac{d \frac{P}{P'}}{\frac{P}{P'}} \left[ \frac{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}} \frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}}{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}} - \sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}} \frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}} + \frac{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}} \frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}}{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}} \frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}} - \frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}} \right]$$

L'expression entre parenthèses se simplifie en :

$$\frac{\sqrt{\frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}}{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}}} - \sqrt{\frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}} + \frac{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}}}}{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}}} - \sqrt{\frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}}$$

et enfin en :

$$\frac{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}}} + \sqrt{\frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}}{\sqrt{\frac{E_{ClNa}}{E_{SO'Na^2}}} - \sqrt{\frac{E_{ClK}}{E_{SO'K^2}}}} \quad (9)$$

C'est là la forme la plus symétrique que puisse prendre cette expression, mais c'est sous la forme suivante qu'il est le plus facile de l'interpréter :

$$1 + \frac{2}{\sqrt{\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}^{\text{Na}^2}}} - \frac{E_{\text{SO}^{\text{K}^2}}}{E_{\text{ClK}}} - 1}} \quad (10)$$

L'erreur relative sur  $\frac{x}{y}$  étant égale à l'erreur relative sur  $\frac{P}{P'}$  (erreur expérimentale) multipliée par cette expression, la méthode utilisée est d'autant plus satisfaisante que cette expression est plus petite en valeur absolue, et par suite que :

$$\frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}^{\text{Na}^2}}} \times \frac{E_{\text{SO}^{\text{K}^2}}}{E_{\text{ClK}}}$$

s'éloigne plus de l'unité.

Différentes méthodes d'analyse indirecte peuvent donc être comparées d'après la valeur du quotient des rapports des coefficients analytiques correspondant à chaque constituant pur.

Comparons les méthodes qui peuvent être utilisées dans le cas particulier que nous avons choisi, celui du mélange de sels de sodium et de potassium. L'analyse peut se faire : 1° par pesée des chlorures et des sulfates alcalins ; 2° par pesée des chlorures et du chlorure d'argent ; 3° par pesée des sulfates et du sulfate de baryum, et 4° par une méthode inédite qui consiste à peser les chlorures, puis les perchlorates.

Calculons les coefficients correspondant à chacune de ces formes d'analyse indirecte :

$$\begin{aligned} 1^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}^{\text{Na}^2}}} &= \frac{58,46}{71,03} = 0,823 & \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}^{\text{K}^2}}} &= \frac{74,56}{87,13} = 0,856 \\ 2^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{ClAg}}} &= \frac{58,46}{143,34} = 0,408 & \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClAg}}} &= \frac{74,56}{143,34} = 0,520 \\ 3^\circ \quad \frac{E_{\text{SO}^{\text{Na}^2}}}{E_{\text{SO}^{\text{Ba}}}} &= \frac{71,035}{116,72} = 0,608 & \frac{E_{\text{SO}^{\text{K}^2}}}{E_{\text{SO}^{\text{Ba}}}} &= \frac{87,135}{116,72} = 0,746 \\ 4^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{ClO}^{\text{Na}}}} &= \frac{58,46}{122,46} = 0,477 & \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClO}^{\text{K}}}} &= \frac{74,56}{138,56} = 0,538 \end{aligned}$$

et formons dans chaque cas le quotient des rapports des coefficients

$$\begin{aligned}
1^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{SO}^+\text{Na}^+}} : \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{SO}^+\text{K}^+}} &= \frac{0,823}{0,856} = 0,962 \\
2^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{ClAg}}} : \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClAg}}} &= \frac{0,408}{0,520} = 0,784 \\
3^\circ \quad \frac{E_{\text{SO}^+\text{Na}^+}}{E_{\text{SO}^+\text{Ba}}} : \frac{E_{\text{SO}^+\text{K}^+}}{E_{\text{SO}^+\text{Ba}}} &= \frac{0,608}{0,746} = 0,814 \\
4^\circ \quad \frac{E_{\text{ClNa}}}{E_{\text{ClO}^+\text{Na}}} : \frac{E_{\text{ClK}}}{E_{\text{ClO}^+\text{K}}} &= \frac{0,477}{0,538} = 0,889.
\end{aligned}$$

On voit immédiatement ainsi que la meilleure méthode est celle au chlorure d'argent, puis dans l'ordre : celle au sulfate de baryum, celle aux chlorures-perchlorates, et enfin, celle aux chlorures-sulfates.

\*  
\*\*

Voyons maintenant, à titre de curiosité, par quel facteur se trouve multipliée dans chacune de ces analyses, l'erreur relative expérimentale.

Pour cela, portons successivement les coefficients calculés sous le radical de la formule (10) et calculons les facteurs correspondant aux différentes méthodes.

$$\begin{aligned}
1^\circ \quad \left| 1 + \frac{2}{\sqrt{0,962} - 1} \right| &= 117 \\
2^\circ \quad \left| 1 + \frac{2}{\sqrt{0,784} - 1} \right| &= 16,4 \\
3^\circ \quad \left| 1 + \frac{2}{\sqrt{0,814} - 1} \right| &= 19,4 \\
4^\circ \quad \left| 1 + \frac{2}{\sqrt{0,889} - 1} \right| &= 33,5
\end{aligned}$$

On voit nettement ainsi par quel énorme coefficient se trouve multipliée l'erreur relative expérimentale, dans les meilleures conditions d'applications de l'analyse indirecte, qui ont été celles de ce calcul.

Ce résultat serait de nature à faire rejeter complètement cette méthode d'analyse si par compensation, elle ne présentait, en raison de la simplicité des manipulations, des erreurs expérimentales extrêmement faibles.

## CHAPITRE III

### Calcul graphique du résultat de l'analyse indirecte

L'emploi des méthodes indirectes trouve un sérieux obstacle dans le calcul relativement compliqué des résultats. Les chimistes éprouvent en général une assez vive répugnance à effectuer dans l'exercice de leurs travaux analytiques tout autre calcul que la multiplication par un coefficient de transformation. Cela est si vrai que différentes tentatives ont été faites pour la simplification du calcul de l'analyse indirecte. On trouve en particulier, dans les travaux de Liesche, une série de formules pour une trentaine de méthodes d'analyse indirecte, qui sont tout simplement les formules de résolution du système d'équations à deux inconnues qui traduit les phénomènes chimiques utilisés. On peut encore citer les mémoires théoriques de Fages y Virgili, de Comella, de Fuchs, qui tous, se sont préoccupés de la simplification du calcul de l'analyse indirecte.

Il semble que l'emploi des abaques à points alignés, qui est de plus en plus répandu dans tous les domaines de la technique, puisse rendre ici d'appréciables services et éviter aux manipulateurs, non seulement l'application d'une formule algébrique que l'on peut considérer comme rebutante, mais même, dans certains cas, l'utilisation familière du coefficient analytique.

On sait qu'un abaque à points alignés consiste dans une série d'échelles portées par des lignes de forme et de position variables. Dans le cas le plus simple ces lignes sont des droites parallèles. Les échelles peuvent être métriques, logarithmiques, etc.

Un abaque destiné au calcul d'une grandeur fonction de deux autres se composera de trois échelles, correspondant respec-

tivement aux trois variables. Le calcul est effectué en portant les valeurs données sur les échelles correspondantes, en tendant un fil entre les points ainsi définis et en faisant la lecture à l'intersection de ce fil et de la troisième échelle.

Un abaque est généralement d'autant plus compliqué que les relations mathématiques qui lient les variables sont elles-mêmes plus complexes. Le cas de l'analyse indirecte où ces relations sont des équations du 1<sup>er</sup> degré, est le plus simple, et il semble que la construction d'un abaque à points alignés et son emploi soient dans ce cas extrêmement faciles et commodes.

Etudions l'analyse classique d'un mélange binaire. Soient  $x$  et  $y$  les poids cherchés des deux substances A et B dont on se propose d'analyser le mélange. On a successivement effectué deux déterminations qui ont donné les résultats numériques P et P'. Si  $k_1$  et  $k_2$  sont les coefficients de transformation pour le premier dosage,  $k'_1$  et  $k'_2$ , les coefficients correspondants pour le deuxième dosage, on aura :

$$\left. \begin{aligned} k_1x + k_2y &= P \\ k'_1x + k'_2y &= P' \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

système de deux équations à deux inconnues dont la résolution donnera les poids  $x$  et  $y$  des deux substances contenues dans la prise d'essai.

Par simple application des formules de Cramer, on obtient le système de solutions :

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{Pk'_2 - P'k_2}{k_1k'_2 - k'_1k_2} \\ y &= \frac{k_1P' - k'_1P}{k_1k'_2 - k'_1k_2} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

En posant :

$$k_1k'_2 - k'_1k_2 = K \quad (13)$$

ce système s'écrit :

$$\begin{aligned} Kx &= k'_2P - k_2P' \\ Ky &= -k'_1P + k_1P' \end{aligned} \quad (14)$$

Ces équations, étant de la forme :

$$f(x) = f'(P) + f''(P')$$

sont représentables par un abaque à points alignés du type le plus

simple où les supports des trois échelles sont parallèles. De plus, comme les fonctions  $f$ ,  $f'$  et  $f''$  sont linéaires, les échelles sont *métriques* ou à *pas constant*, et leur construction est par conséquent très aisée.

\*  
\* \*

Les valeurs de  $P$  et  $P'$  trouvées au cours de l'analyse ne sont pas entièrement indépendantes et si on construit l'échelle des  $P$  pour des valeurs comprises entre 100 et 1.000, (ce qui correspondra à une prise d'essai comprise entre 0,1 et 1 gramme) il suffira de construire l'échelle des  $P'$  pour des valeurs comprises entre deux valeurs qu'il est facile de calculer et qui correspondent l'une au corps A pur, l'autre au corps B pur.

Ces valeurs sont de  $100 \frac{k_2}{k_2'}$  et  $1000 \frac{k_1}{k_1'}$  dans le cas où l'équivalent du corps A est plus petit que celui du corps B, et où les rapports  $\frac{k}{k'}$  sont supérieurs à l'unité.

Dans le cas d'un mélange de sodium et de potassium analysé par pesée des chlorures puis des sulfates, les coefficients analytiques sont :

$$k_1 = \frac{\text{Na}}{\text{ClNa}} = 0,3934$$

$$k_2 = \frac{\text{K}}{\text{ClK}} = 0,5244$$

$$k_1' = \frac{2\text{Na}}{\text{SO}_4\text{Na}_2} = 0,3238$$

$$k_2' = \frac{2\text{K}}{\text{SO}_4\text{K}_2} = 0,4487.$$

Le poids de sulfates correspondant à un poids de chlorures compris entre 100 et 1.000 milligrammes sera compris entre  $100 \frac{k_2}{k_2'}$  et  $1000 \frac{k_1}{k_1'}$ , c'est-à-dire entre 116,9 et 1215 milligrammes.

Si l'on veut donner à l'abaque la plus grande dimension possible, et par suite la meilleure lisibilité, les échelles des  $P$  et  $P'$  seront dressées parallèlement aux extrémités de l'espace utilisable, et elles seront aussi longues que cet espace le permet. Si  $L$  est en millimètres la longueur utile du support des échelles, le module

(longueur qui correspond à l'unité) sera pour l'échelle des P :

$$\lambda = \frac{L}{1.000 - 100}$$

et pour celle des P' :

$$\lambda' = \frac{L}{1.215 - 116,9}.$$

Il est commode de construire d'une façon purement graphique l'échelle des  $x$  et celle des  $y$ . Pour cela, il suffit de tendre un système de droites correspondant aux extrémités de ces échelles, qui sont définies par la transformation en sulfates de 100 milligrammes de ClNa ou de ClK et de 1000 milligrammes des mêmes substances.

1000 milligrammes de ClK donnent 1169 milligrammes de  $\text{SO}^4\text{K}^2$  et contiennent 524,4 milligrammes K et 0 milligramme Na.

1000 milligrammes de ClNa donnent 1215 milligrammes de  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  et contiennent 393,4 milligrammes Na et 0 milligramme K.

100 milligrammes de ClK donnent 116,9 milligrammes de  $\text{SO}^4\text{K}^2$  et contiennent 52,44 milligrammes K et 0 milligramme Na.

100 milligrammes de ClNa donnent 121,5 milligrammes de  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  et contiennent 39,34 milligrammes Na et 0 milligramme K.

Il en résulte que :

1° La droite passant par  $P=1000$  et par  $P'=1169$ , passe également par le point  $\text{Na}=0$  et par le point  $\text{K}=524,4$  ;

2° La droite passant par  $P=1000$  et  $P'=1215$  passe également par le point  $\text{K}=0$  et par le point  $\text{Na}=393,4$  ;

3° La droite passant par  $P=100$  et  $P'=116,9$  passe par le point  $\text{Na}=0$  et par le point  $\text{K}=52,44$  ;

4° La droite passant par  $P=100$  et  $P'=121,5$  passe par le point  $\text{K}=0$  et par le point  $\text{Na}=39,34$ .

Le point  $\text{Na}=0$  est donc défini par l'intersection des droites  $P_{1000}P'_{1169}$  et  $P_{100}P'_{116,9}$ .

Il suffit de mener à partir de ce point un support parallèle

aux supports des P et des P', et de l'arrêter au point  $\text{Na} = 393,4$  où il coupe la droite  $P_{1000} P'_{1215}$  pour définir complètement l'échelle des Na.

De même, le point  $K = 0$  est défini par l'intersection de  $P_{1000} P'_{1215}$  et  $P_{100} P'_{121,5}$ . Le support des K mené par ce point coupe  $P_{1000} P'_{1169}$  en  $K = 524,4$ , ce qui définit entièrement l'échelle des K.

Comme on le voit sur la figure 1, l'abaque ainsi construit est pratiquement inutilisable en raison de la dimension infime des échelles des inconnues. De même que l'abaque ne fait que traduire graphiquement les calculs effectués d'ordinaire arithmétiquement, de même la disproportion qui existe entre les modules des échelles des déterminations expérimentales et ceux des échelles des inconnues, reflète la disproportion entre l'approximation avec laquelle sont connus P et P' d'une part,  $x$  et  $y$  d'autre part.

\*  
\* \*

Les supports des  $x$  et des  $y$  peuvent ne pas se trouver entre les supports des P et des P'.

Construisons, en effet, un deuxième abaque en prenant pour supports de base celui des P et celui des  $y$  (potassium). Les extrémités de l'échelle des P sont marquées par les points 100 et 1000, celles de l'échelle des  $y$ , par les points 524,4 et 0.

L'origine de l'échelle des Na est l'intersection des droites  $P_{100} K_{52,44}$  et  $P_{1000} K_{524,4}$ . Le support des Na est mené parallèlement aux supports des P et des K, et l'échelle est limitée par le point  $\text{Na} = 393,4$ , situé à l'intersection de la droite  $P_{1000} K_0$ .

Il faut ensuite définir un point quelconque de l'échelle des P'. Prenons par exemple le point  $P'_{1169}$  qui sera défini par l'intersection des droites  $P_{1000} K_{524,4}$  et  $P_{962} K_0 \left( \frac{1169}{1215} \times 1000 = 962 \right)$ .

L'échelle des P', supportée par la parallèle menée à partir de ce point, est limitée par la droite  $P_{100} K_{52,44}$  en  $P'_{116,9}$  et par la droite  $P_{1000} K_0$  en  $P'_{1215}$ .

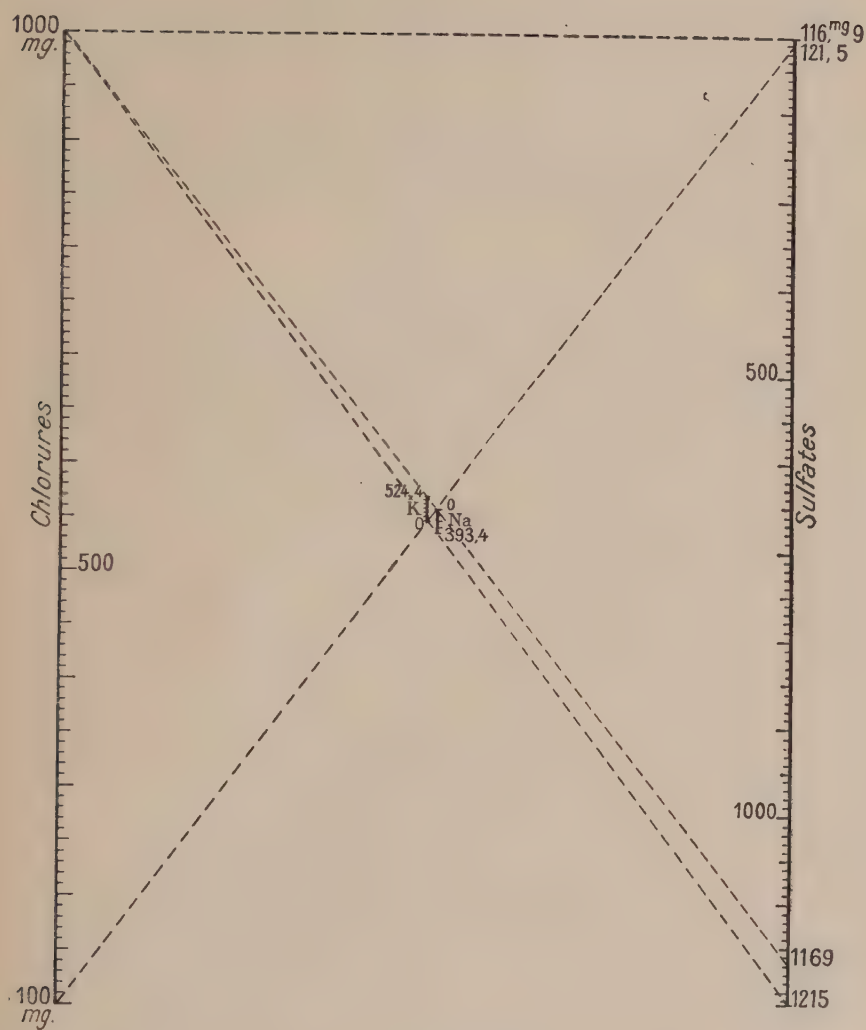


FIG. 1. — Abaque pour l'analyse des mélanges de sodium et de potassium par pesée des chlorures puis des sulfates.



Comme on le voit, sur l'abaque construit de cette façon, les échelles ne sont plus disproportionnées en dimension, mais la précision de la lecture n'en est pas améliorée, car les échelles des P et des P', c'est-à-dire des données, sont tellement rapprochées que la moindre erreur sur l'une ou sur l'autre de ces valeurs se trouve considérablement amplifiée par projection sur les échelles des inconnues.

De même que pour le premier modèle, il faut remarquer que cet abaque ne fait que traduire l'imprécision de la méthode étudiée. C'est parce que celle-ci est mauvaise que l'abaque est inutilisable.

\*  
\* \*

Construisons à présent un abaque pour une autre méthode d'analyse indirecte des mélanges de sodium et de potassium, celle qui d'après le calcul d'erreur effectué au paragraphe précédent, serait la plus avantageuse : pesée des chlorures, puis du chlorure d'argent.

Les coefficients analytiques sont :

$$k_1 = \frac{\text{Na}}{\text{ClNa}} = 0,3934$$

$$k_2 = \frac{\text{K}}{\text{ClK}} = 0,5244$$

$$k_1' = \frac{\text{Na}}{\text{ClAg}} = 0,1604$$

$$k_2' = \frac{\text{K}}{\text{ClAg}} = 0,2727.$$

Le poids de chlorure d'argent correspondant à un poids de chlorures alcalins compris entre 100 et 1000 milligrammes est compris entre  $100 \frac{k_2}{k_2'}$  et  $1000 \frac{k_1}{k_1'}$ , c'est-à-dire entre 192 et 2451.

Traçons les échelles des P et des P' que nous limitons respectivement à 100 et à 1000 et à 192 et 2451.

Le point  $\text{Na}=0$  est défini par l'intersection des droites  $P_{1000} P'_{1,20}$  et  $P_{100} P'_{192}$ , l'échelle des Na est limitée par la droite  $P_{1000} P'_{2451}$  au point  $\text{Na}=393,4$ .

Le point  $\text{K}=0$  est défini par l'intersection des droites  $P_{1000} P'_{2451}$  et  $P_{100} P'_{245,1}$ , et l'échelle des K est limitée par la droite  $P_{1000} P'_{1920}$  au point  $\text{K}=524,4$ .

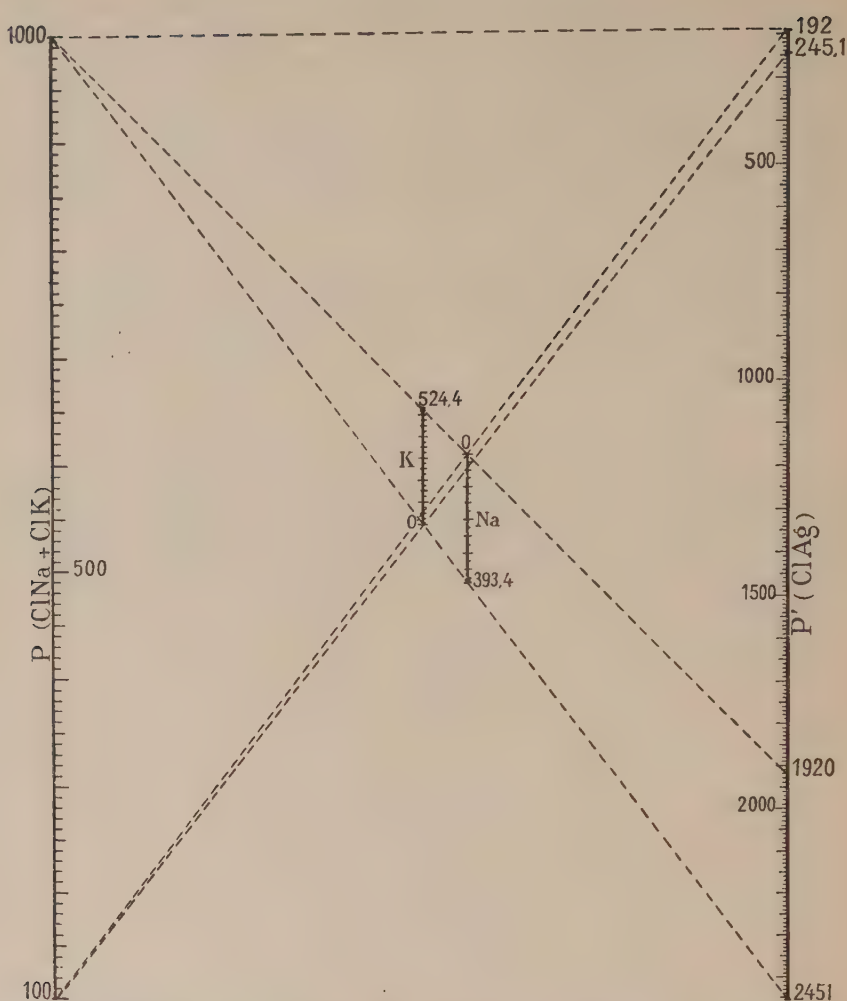


FIG. 3. — Abaque pour l'analyse des mélanges de sodium et de potassium par pesée des chlorures alcalins puis du chlorure d'argent.

La figure III présente cet abaque et montre qu'il est incomparablement plus avantageux que celui de la figure I. Si on tient compte du fait qu'il n'est pas indispensable dans la pratique d'établir les échelles pour une quantité du mélange variant entre des limites aussi éloignées que 100 et 1000, on admettra qu'un abaque comme celui-ci peut rendre des services dans la pratique.

Un modèle plus avantageux est réalisé en adoptant comme échelles de base celles des P et des K, limitées respectivement en 100 et 1000, et en 524,4 et 0.

L'origine de l'échelle des Na est à l'intersection de  $P_{100} K_{52,44}$  et  $P_{1000} K_{52,44}$  et son extrémité le point Na  $393,4$  se trouve sur  $P_{1000} K_0$ .

C'est un point quelconque de l'échelle des  $P'$  qui sert à définir la position du support correspondant.  $P'_{1920}$ , par exemple, se trouve à l'intersection de  $P_{1000} K_{52,44}$  et  $P_{783} K_0$  ( $\frac{1920}{2450} \times 1000 = 783$ ). L'échelle est limitée en  $P'_{192}$  par  $P_{100} K_{52,44}$  et en  $P'_{2451}$  par  $P_{1000} K_0$ .

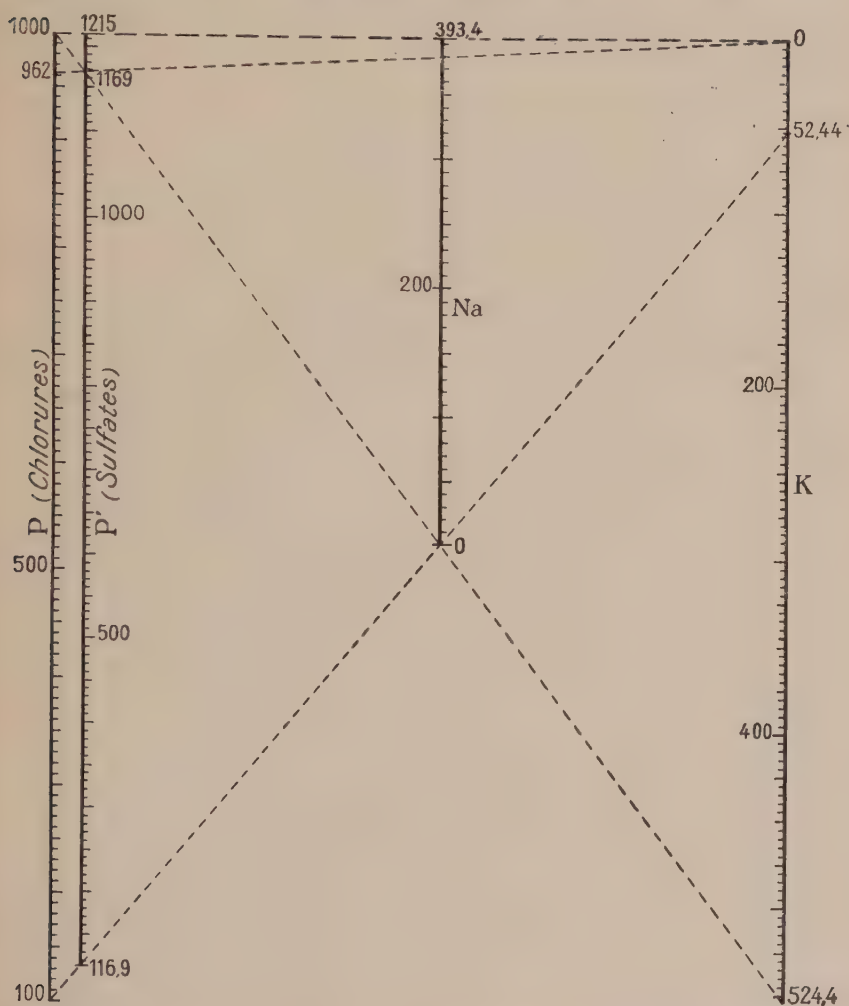


FIG. 4. — Abaque pour l'analyse des mélanges de sodium et de potassium par pesée des chlorures alcalins, puis du chlorure d'argent.

Cet abaque est encore plus commode et plus facile à consulter que le précédent.

■  
\* \*

Les exemples étudiés montrent la facilité de construction d'un abaque pour le calcul de l'analyse indirecte.

Il n'est pas douteux que partout où des techniques indirectes suffisamment précises pourront être mises au point, l'emploi des procédés graphiques de calcul contribuera par les commodités qu'il offre, à généraliser leur emploi.

## CHAPITRE IV

### Analyse indirecte des systèmes ternaires

Puisqu'il est difficile d'obtenir de bons résultats dans l'analyse indirecte des systèmes à deux constituants, on conçoit que cela soit presque impossible pour les systèmes plus complexes. C'est donc en désespoir de cause que l'on s'adresse aux méthodes indirectes pour l'analyse de ces systèmes.

Dans une note récente, E. Rinck, s'appuyant sur une définition insuffisamment compréhensive de l'analyse indirecte, a démontré que l'analyse indirecte d'un système à plus de deux constituants est rigoureusement impossible. Ce résultat, qui avait déjà été obtenu par Fages y Virgili, n'est applicable en réalité qu'aux analyses comportant certains types de déterminations, et il serait exagéré de le considérer comme véritablement général.

Le cas particulier envisagé par Rinck est l'analyse d'un mélange de K, Rb, et Cs. En déterminant le poids des chlorures, puis celui des chloroplatinates et enfin, celui des sulfates, on obtient les éléments d'un système de 3 équations, qui semble devoir permettre de calculer les 3 inconnues. En réalité, ce calcul n'est pas possible. Rinck démontre que le déterminant des coefficients des inconnues est systématiquement nul, d'où il résulte que le système est indéterminé.

Si  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , sont les nombres d'atomes des métaux de poids atomiques  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , et si  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  sont les poids équivalents des radicaux qui leur sont associés dans les trois formes de dosage adoptées, le système d'équations s'écrit :

$$\begin{aligned}
 x(M_1 + R_1) + y(M_2 + R_1) + z(M_3 + R_1) &= P_1 \\
 y(M_1 + R_2) + y(M_2 + R_2) + z(M_3 + R_2) &= P_2 \\
 z(M_1 + R_3) + y(M_2 + R_3) + z(M_3 + R_3) &= P_3.
 \end{aligned}$$

Pour que les trois équations soient indépendantes, et par suite que le calcul puisse être fait, on sait que le déterminant  $\Delta$  des coefficients des inconnues doit être différent de zéro.

Or :

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \begin{vmatrix} M_1 + R_1 & M_2 + R_1 & M_3 + R_1 \\ M_1 + R_2 & M_2 + R_2 & M_3 + R_2 \\ M_1 + R_3 & M_2 + R_3 & M_3 + R_3 \end{vmatrix} = \\
 &= \begin{vmatrix} M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_1 \\ M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_2 \\ M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_3 \end{vmatrix} = \\
 &= (M_1 - M_3) (M_2 - M_3) \begin{vmatrix} 1 & 1 & M_3 + R_1 \\ 1 & 1 & M_3 + R_2 \\ 1 & 1 & M_3 + R_3 \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

car un déterminant dont deux colonnes sont identiques est nul.

Cette démonstration est simple et rigoureuse. Si l'impossibilité qu'elle établit dérouté un peu, il est facile de la rendre intuitive en remarquant que, par hypothèse, la transformation chimique utilisée affecte de la même façon les molécules de chacun des constituants. La modification mesurable subie par le système est donc proportionnelle au nombre total de molécules, elle est indépendante de leur distribution, et elle permet de prévoir le résultat de toute transformation du système parallèle à la première.

On voit que l'analyse indirecte ne peut donner dans ce cas que deux relations indépendantes entre les constituants du système. Quels que soient le nombre des constituants et la variété des déterminations pondérales effectuées, si celles-ci ne sont pas basées sur des transformations mettant en jeu des propriétés spécifiques, sélectives, ou simplement différenciatrices, on ne peut trouver que ces deux relations indépendantes. Ceci explique que seul, le système binaire soit déterminé et puisse être analysé de cette façon <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Ce résultat peut être légitimement rapproché de l'impossibilité bien connue d'établir à partir du poids atomique moyen, la distribution des différents constituants chez les éléments possédant plus de deux isotopes.

Il est important de remarquer que les conditions postulées par la démonstration de Rinck sont assez exceptionnelles pour qu'il soit le plus souvent possible de s'en évader. L'indétermination n'est établie que pour le cas où il n'existe pas de propriétés différenciatrices utilisables. Ce cas extrême pouvait être considéré, il y a peu de temps, comme étant celui des isotopes. Si l'exemple récent du deuto-hydrogène démontre qu'en toute rigueur, il n'en est pas ainsi, l'exploitation chimique des propriétés différenciatrices que présentent les isotopes reste tout de même pratiquement impossible. Il semble bien qu'il en soit de même pour certains groupes d'éléments, tels que les métaux alcalins étudiés par Rinck et quelques autres familles naturelles.

Dans la plupart des cas, l'analyse indirecte est possible, même par voie purement chimique. Dans l'analyse des trois halogènes, on s'affranchit de l'indétermination par l'emploi d'une propriété sélective. On exploite par exemple, l'action du bromure ou de l'iodure de potassium sur le mélange des sels d'argent précipités. Chaque modification intéressant seulement une portion du système, l'analyse est possible.

L'analyse indirecte est encore possible, même en l'absence de caractères sélectifs, dans un cas général extrêmement important : c'est lorsque les substances que l'on ne peut séparer, au lieu d'être des éléments dans la structure différente desquels la chimie ne nous permet pas de pénétrer, sont des corps composés et qu'on trouve dans leur dégradation des caractères différenciateurs analytiquement utilisables.

Un exemple simple sera celui d'un mélange de trois hydrocarbures :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}^2\text{H}_4$  et  $\text{C}^2\text{H}_2$ , dont on pourrait déterminer la composition par la mesure du volume gazeux, puis après combustion, de celui de l'oxygène utilisé et du gaz carbonique formé. En chimie organique, ce type d'analyse indirecte est, en principe, applicable à presque tous les mélanges de substances voisines. Pratiquement, il donne lieu à des erreurs énormes pour peu que la composition centésimale des constituants soit voisine et il ne permettrait pas l'étude d'un mélange de glycol, de glycérol et d'érythrol.

Pour que l'analyse soit possible, il suffit qu'une seule des trois équations soit basée sur une détermination faisant apparaître un caractère différenciateur. On conçoit ainsi que le mélange de

trois alcaloïdes voisins puisse en général être analysé par : 1° pesée des silicotungstates, 2° pesée du résidu d'anhydride silicotungstique que ceux-ci laissent par incinération, 3° détermination de la teneur en carbone. Le dosage de l'azote ne donnerait pas le même résultat : il ne constitue pas un caractère différenciateur utilisable puisque la quantité d'acide silicotungstique fixée par l'alcaloïde est, en règle générale, proportionnelle au nombre d'atomes d'azote que possède celui-ci.

L'analyse indirecte d'un système à trois constituants est donc possible toutes les fois qu'il existe un caractère différenciateur exploitable, et c'est précisément le cas général. Mais il semble bien que cette analyse soit possible, même en l'absence de tout caractère chimique différenciant les constituants du système. Il suffit pour cela d'adjoindre aux deux équations indépendantes que peut fournir la détermination pondérale, une équation basée sur la détermination d'une autre propriété du système qui puisse se rattacher d'une façon simple aux valeurs correspondantes des constituants. On pourrait choisir, par exemple, la détermination du volume global et former la troisième équation en écrivant que ce volume est la somme des volumes partiels <sup>(1)</sup>.

Il est à noter que la propriété ainsi utilisée peut fort bien être additive, au sens chimique du mot, et à ce titre, ne pas permettre à elle seule l'établissement d'un système d'équations possédant une solution unique. C'est ainsi que la détermination du volume, qui peut fournir la troisième équation lorsque les deux premières ont été obtenues gravimétriquement, ne saurait, dans la mesure où le volume moléculaire doit être considéré comme additif, permettre à elle seule l'analyse indirecte d'un système ternaire <sup>(2)</sup>.

La généralisation de ce résultat est immédiate : un système

---

(1) Les propriétés qui satisfont à cette condition sont dites obéir à la règle d'additivité, ou être additives. Cela peut créer une confusion, puisque les chimistes appellent plus particulièrement propriétés additives celles qui satisfont à la règle d'additivité même après transformation chimique : la loi de LAVOISIER établit l'additivité de la masse ; la démonstration de RINCK établit l'indétermination de tout système d'équations basé sur une série de mesures d'une propriété additive.

(2) Si la propriété étudiée n'est pas rigoureusement additive, l'indétermination mathématique ne subsiste pas. Chimiquement, il faut tout de même considérer le système comme indéterminé, en raison de l'importance que prennent alors les erreurs relatives.

ternaire pouvant être analysé grâce à la détermination du volume ou d'une autre caractéristique du système associée à deux déterminations gravimétriques, l'analyse d'un mélange à quatre constituants exigera, en outre de ces trois déterminations, celle d'une nouvelle propriété du système, et ainsi de suite.

L'analyse d'un système à  $n$  constituants comportera donc, lorsqu'il n'existe pas de propriétés différenciatrices, au moins  $n - 1$  déterminations basées sur la mesure de propriétés distinctes, qui ne soient pas des fonctions simples du poids atomique. Une  $n^{\text{me}}$  détermination pourra être basée sur la mesure, après transformation chimique du système, de l'une des propriétés déjà utilisées, et elle donnera la seule équation indépendante que puisse encore admettre le système.

## CHAPITRE V

### Analyse polarimétrique des systèmes ternaires

Les lois qui régissent le pouvoir et la dispersion rotatoires des substances actives sur la lumière polarisée sont encore tellement obscures qu'il est impossible de définir d'une façon complète les problèmes de chimie analytique susceptibles d'être résolus par polarimétrie.

En analyse indirecte, la technique polarimétrique a rendu les services les plus précieux, et une foule de problèmes, ressortissant principalement à la chimie des glucides, ont pu être résolus grâce à elle. On trouve à foison des exemples d'analyses indirectes effectuées uniquement par mesure du pouvoir rotatoire : mélanges de saccharose et de glucose, avant et après inversion ; complexes uraniques et complexes molybdiques des mélanges d'acide tartrique et d'acide malique, etc.

Parmi les analyses de systèmes ternaires, un cas au moins est tout à fait classique : c'est celui du mélange de trois glucides, analysé par détermination du pouvoir rotatoire avant et après inversion, et du pouvoir réducteur. D'autres peuvent être imaginés : un mélange d'acides tartrique et malique et d'une autre substance optiquement active pourrait être analysé par voie purement polarimétrique, en associant aux déterminations en présence d'acétate d'uranyle et de molybdate de sodium, une détermination en présence d'oxalate d'antimoine, dans les conditions que H. Besson a précisées. De même, l'analyse indirecte de trois alcaloïdes optiquement actifs pourrait théoriquement être effectuée en profitant de ce que la plupart de ces corps ne suivent pas

la loi de Landolt-Oudemans, et en prenant le pouvoir rotatoire de trois séries différentes de sels.

On peut même concevoir que l'on fasse l'analyse indirecte d'un mélange de trois substances actives sur la lumière polarisée, sans faire subir la moindre transformation au système. Les trois équations seraient obtenues par mesure du pouvoir rotatoire pour trois radiations différentes. Pour que le système soit déterminé, il faut non seulement que la dispersion rotatoire des constituants du système n'obéisse pas à la règle des inverses carrés <sup>(1)</sup>, mais encore que la loi de cette dispersion soit distincte pour chacun des constituants. C'est ainsi que l'analyse d'un mélange de sucres ne peut pas être faite par mesure du pouvoir rotatoire pour diverses radiations, même lorsqu'il s'agit d'un système binaire.

D'après Bruhat <sup>(2)</sup>, même dans le cas général, l'analyse par mesure du pouvoir rotatoire pour différentes longueurs d'onde ne fournirait pas un nombre d'équations indépendantes suffisant pour déterminer la composition d'un système ternaire.

Le calcul suivant semble cependant prouver que cette analyse est possible.

Supposons que la dispersion rotatoire des corps considérés obéisse à une formule de Drude à un seul terme, ce qui est le cas le plus simple et par suite le moins favorable au succès de l'analyse :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

$[\alpha]$  est le pouvoir rotatoire spécifique pour la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $A$  et  $\lambda_0$  sont des constantes caractéristiques (la valeur de  $\lambda_0$  étant liée à la position des bandes d'absorption dans l'ultra-violet).

Soient  $x$ ,  $y$  et  $z$  les poids des trois substances optiquement actives qui se trouvent dans l'unité de volume du milieu étudié.

---

<sup>(1)</sup> Biot avait représenté la dispersion rotatoire par la relation :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2}$$

connue sous le nom de *formule des inverses carrés*. Dans aucun cas, la dispersion rotatoire n'est représentée correctement par cette formule qui interdirait, si elle était justifiée, toute application analytique du phénomène.

<sup>(2)</sup> *Traité de Polarimétrie*, p. 275.

Si les dispersions rotatoires des trois substances sont représentées par les formules :

$$[\alpha_1] = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

$$[\alpha_2] = \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

$$[\alpha_3] = \frac{A_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2}$$

et si les rotations observées pour les longueurs d'onde  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$ , sont respectivement  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , on peut établir le système d'équations du premier degré à trois inconnues :

$$\frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} x + \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} y + \frac{A_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} z = \alpha$$

$$\frac{A_1}{\lambda'^2 - \lambda_1^2} x + \frac{A_2}{\lambda'^2 - \lambda_2^2} y + \frac{A_3}{\lambda'^2 - \lambda_3^2} z = \alpha'$$

$$\frac{A_1}{\lambda''^2 - \lambda_1^2} x + \frac{A_2}{\lambda''^2 - \lambda_2^2} y + \frac{A_3}{\lambda''^2 - \lambda_3^2} z = \alpha''$$

Pour que l'analyse soit théoriquement possible, il faut que ce système d'équations soit déterminé, c'est-à-dire qu'il possède un système de solutions unique. On sait que la condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est que le déterminant des coefficients des inconnues soit différent de zéro.

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} & \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} & \frac{A_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} \\ \frac{A_1}{\lambda'^2 - \lambda_1^2} & \frac{A_2}{\lambda'^2 - \lambda_2^2} & \frac{A_3}{\lambda'^2 - \lambda_3^2} \\ \frac{A_1}{\lambda''^2 - \lambda_1^2} & \frac{A_2}{\lambda''^2 - \lambda_2^2} & \frac{A_3}{\lambda''^2 - \lambda_3^2} \end{vmatrix} \neq 0.$$

Pour calculer ce déterminant, posons :  $\Delta =$

$$\Delta = \frac{A_1 A_2 A_3}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)(\lambda^2 - \lambda_2^2)(\lambda^2 - \lambda_3^2)(\lambda'^2 - \lambda_1^2)(\lambda'^2 - \lambda_2^2)(\lambda'^2 - \lambda_3^2)(\lambda''^2 - \lambda_1^2)(\lambda''^2 - \lambda_2^2)(\lambda''^2 - \lambda_3^2)} D$$

$$D = \begin{vmatrix} (\lambda^2 - \lambda_2^2)(\lambda^2 - \lambda_3^2) & (\lambda^2 - \lambda_3^2)(\lambda^2 - \lambda_1^2) & (\lambda^2 - \lambda_1^2)(\lambda^2 - \lambda_2^2) \\ (\lambda'^2 - \lambda_2^2)(\lambda'^2 - \lambda_3^2) & (\lambda'^2 - \lambda_3^2)(\lambda'^2 - \lambda_1^2) & (\lambda'^2 - \lambda_1^2)(\lambda'^2 - \lambda_2^2) \\ (\lambda''^2 - \lambda_2^2)(\lambda''^2 - \lambda_3^2) & (\lambda''^2 - \lambda_3^2)(\lambda''^2 - \lambda_1^2) & (\lambda''^2 - \lambda_1^2)(\lambda''^2 - \lambda_2^2) \end{vmatrix}$$

On voit immédiatement que ce déterminant s'annule pour

$$\lambda^2 = \lambda'^2$$

$$\lambda'^2 = \lambda''^2$$

$$\lambda''^2 = \lambda^2$$

puisque deux lignes deviennent identiques, et pour :

$$\lambda_1^2 = \lambda_2^2$$

$$\lambda_2^2 = \lambda_3^2$$

$$\lambda_3^2 = \lambda_1^2$$

puisque deux colonnes deviennent identiques.

Le déterminant D est donc un multiple du produit :

$$\pi = (\lambda^2 - \lambda'^2) (\lambda'^2 - \lambda''^2) (\lambda''^2 - \lambda^2) (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)$$

Si l'on remarque que ce produit est du deuxième degré par rapport à  $\lambda^2$ , et aux autres expressions analogues, et que le terme principal de D est également du deuxième degré par rapport aux mêmes expressions, on en déduit que :

$$D = K\pi$$

K étant un facteur constant.

Ce facteur se calcule aisément si on considère le cas où

$$\lambda^2 = \lambda_1^2$$

$$\lambda'^2 = \lambda_2^2$$

$$\lambda''^2 = \lambda_3^2$$

D se réduit alors à son terme principal, qui s'écrit :

$$- [(\lambda^2 - \lambda'^2) (\lambda'^2 - \lambda''^2) (\lambda''^2 - \lambda^2)]^2$$

$\pi$  se réduit de même à

$$[(\lambda^2 - \lambda'^2) (\lambda'^2 - \lambda''^2) (\lambda''^2 - \lambda^2)]^2$$

donc,

$$K = -1$$

et

$$\Delta = -A_1 A_2 A_3 \times \frac{(\lambda^2 - \lambda'^2) (\lambda'^2 - \lambda''^2) (\lambda''^2 - \lambda^2) (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)}{(\lambda^2 - \lambda_1^2) (\lambda^2 - \lambda_2^2) (\lambda^2 - \lambda_3^2) (\lambda'^2 - \lambda_1^2) (\lambda'^2 - \lambda_2^2) (\lambda'^2 - \lambda_3^2) (\lambda''^2 - \lambda_1^2) (\lambda''^2 - \lambda_2^2) (\lambda''^2 - \lambda_3^2)}$$

L'ensemble des conditions pour que le déterminant soit différent de zéro est contenu par conséquent dans le tableau suivant :

$$\begin{array}{ll} \lambda \neq \lambda' & \lambda_1 \neq \lambda_2 \\ \lambda' \neq \lambda'' & \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda'' \neq \lambda & \lambda_3 \neq \lambda_1 \end{array}$$

Si ces conditions sont remplies, le problème est mathématiquement déterminé, et par suite, l'analyse paraît possible lorsque les mesures sont faites pour des longueurs d'onde  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$  distinctes, ce qui est vrai par hypothèse, et lorsque les constantes  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  sont différentes, ce qui est le cas général.

\*  
\* \*

En collaboration avec J. Rabaté, je me suis proposé d'illustrer ce calcul en effectuant l'analyse purement polarimétrique d'un groupe de substances optiquement actives difficilement séparables.

La dispersion voisine des glucides rendant impossible l'analyse des mélanges de sucres par cette méthode, nous avons étudié un mélange de cholestérol, d'ergostérol et de zymostérol <sup>(1)</sup>.

Le cholestérol et l'ergostérol sont des espèces bien définies dont les constantes sont bien connues. Quant au zymostérol, stérol dextrogyre de la levure, son étude est encore peu avancée, et l'on ne saurait affirmer que les échantillons les plus dextrogyres qui ont été préparés, le présentent à l'état de pureté. Quoi qu'il en soit, nous ne nous sommes pas souciés de purifier le zymostérol et nous avons même utilisé un échantillon manifestement souillé d'ergostérol <sup>(2)</sup>, parce qu'il avait l'avantage d'être pratiquement blanc et de donner par conséquent des solutions incolores permettant de bonnes lectures polarimétriques.

Nos déterminations polarimétriques ont été effectuées dans des conditions voisines de celles que MM. Penau et Tanret ont adoptées.

Les solutions d'ergostérol et de zymostérol qui jaunissent rapi-

---

<sup>(1)</sup> Ces produits nous ont été remis par MM. PÉNAU et TANRET à qui je suis heureux de renouveler ici mes remerciements.

<sup>(2)</sup> Seule la dispersion rotatoire des corps purs peut quelquefois être représentée par une formule de Drude à un seul terme, et la démonstration ne convient en principe, qu'au mélange de trois corps purs. On peut cependant admettre que la dispersion d'un mélange suivant une loi plus complexe que celle d'un corps pur, l'indétermination est, *a fortiori*, exclue dans le cas général.

On peut concevoir des systèmes dont l'analyse soit fondamentalement impossible, cette impossibilité se traduisant par l'indétermination du système d'équations. Il en serait par exemple ainsi pour le mélange du corps A, du corps B et d'un certain corps C, qui se trouverait être un mélange de A et de B (ou de leurs antipodes optiques).

dement, ont été examinées immédiatement après leur préparation; dans ces conditions, les lectures ont pu être effectuées au tube de 4 décimètres avec une approximation satisfaisante.

L'appareil utilisé est un polarimètre de Jobin, avec séparateur de radiations. Le disque gradué possède un vernier qui permet d'effectuer les lectures au centième de degré près. Nous avons employé comme sources lumineuses le brûleur de sodium et une lampe à vapeur de mercure.

Les mesures ont été faites pour le doublet jaune du sodium (5893 Å), celui du mercure <sup>(1)</sup>, (5770 et 5790 Å) et les radiations verte (5460 Å) et indigo (4358 Å) du mercure.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour les échantillons de cholestérol, d'ergostérol et de zymostérol dont nous nous proposons d'étudier le mélange.

Nos lectures étaient faites au tube de 4 dm, pour des solutions à 3,3 g pour 100 cm<sup>3</sup>, le solvant étant du chloroforme additionné de 10 % d'alcool absolu, pour éviter un louche dû à l'eau d'hydratation des stérols.

|             | $\alpha_{5893}$ | $\alpha_{5780}$ | $\alpha_{5460}$ | $\alpha_{4358}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cholestérol | — 5°            | — 5°,52         | — 6°,21         | — 10°,87        |
| Ergostérol  | — 15°,83        | — 17°,24        | — 20°,53        | — 46°,78        |
| Zymostérol  | + 2°,07         | + 2°,10         | + 2°,08         | + 0°,75         |

Voici le tableau des rotations spécifiques correspondantes :

|             | $\alpha_{5893}$ | $\alpha_{5780}$ | $\alpha_{5460}$ | $\alpha_{4358}$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cholestérol | — 37,9          | — 41,8          | — 47            | — 82,4          |
| Ergostérol  | — 120           | — 130,8         | — 155,7         | — 354,8         |
| Zymostérol  | + 15,7          | + 15,92         | + 15,78         | + 5,69          |

(<sup>1</sup>) Nous avons fait cette détermination par acquit de conscience, car le doublet jaune du mercure est trop voisin de celui du sodium pour qu'on puisse songer à les utiliser tous deux.

Nous avons préparé deux solutions qui contenaient, pour 50 cm<sup>3</sup>, 1,65 g de stérols totaux, soit :

|    |      |             |           |         |
|----|------|-------------|-----------|---------|
| I  | 30 % | Cholestérol | . . . . . | 0,495 g |
|    | 20 % | Ergostérol  | . . . . . | 0,330 g |
|    | 50 % | Zymostérol  | . . . . . | 0,825 g |
| II | 35 % | Cholestérol | . . . . . | 0,412 g |
|    | 25 % | Ergostérol  | . . . . . | 0,578 g |
|    | 40 % | Zymostérol  | . . . . . | 0,660 g |

Nous avons effectué, sur ces deux liqueurs, les mêmes déterminations polarimétriques que pour les trois corps qui nous avaient servi de matières premières. Voici les résultats expérimentaux, avec, en regard, les résultats calculés d'après les pouvoirs rotatoires des substances pures :

|            |            | $\alpha_{5893}$ | $\alpha_{5780}$ | $\alpha_{5460}$ | $\alpha_{4358}$ |
|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mélange I  | Expérience | — 3,50          | — 3,79          | — 4,71          | — 11,77         |
|            | Calcul     | — 3,64          | — 4,06          | — 4,93          | — 12,24         |
| Mélange II | Expérience | — 5,90          | — 6,55          | — 7,93          | — 18,54         |
|            | Calcul     | — 5,97          | — 6,58          | — 7,90          | — 18,91         |

Ces résultats permettent de former les deux systèmes suivants de trois équations à trois inconnues où  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , représentent respectivement les poids par unité de volume de cholestérol, d'ergostérol et de zymostérol. Les déviations observées au tube de 4 dm ont été divisées par 4.

$$\begin{array}{l}
 \text{I} \left\{ \begin{array}{l} -37,9 x - 120 y + 15,7 z = -0,875 \\ -47 x - 155,7 y + 15,78 z = -1,177 \\ -82,4 x - 354,8 y + 5,69 z = -2,942 \end{array} \right. \\
 \text{II} \left\{ \begin{array}{l} -37,9 x - 120 y + 15,7 z = -1,475 \\ -47 x - 155,7 y + 15,78 z = -1,982 \\ -82,4 x - 354,8 y + 5,69 z = -4,635 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Ces deux systèmes possèdent le même déterminant  $\Delta$  des coefficients des inconnues :

$$\Delta = \begin{pmatrix} -37,9 & -120 & +15,7 \\ -47 & -155,7 & +15,78 \\ -82,4 & -354,8 & +5,69 \end{pmatrix}$$

$$\Delta = 33.577 - 212.190 + 261.800 - 32.091 + 156.040 - 201.460 \\ \Delta = 5.676.$$

Les déterminants  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$ ,  $\Delta_z$ ,  $\Delta_x'$ ,  $\Delta_y'$ ,  $\Delta_z'$ , correspondant à chacune des inconnues dans les deux systèmes sont :

$$\Delta_x = \begin{pmatrix} -0,875 & -120 & +15,7 \\ -1,177 & -155,7 & +15,78 \\ -2,942 & -354,8 & +5,69 \end{pmatrix} = 8,3$$

$$\Delta_x' = \begin{pmatrix} -1,475 & -120 & +15,7 \\ -1,982 & -155,7 & +15,78 \\ -4,635 & -354,8 & +5,69 \end{pmatrix} = 180,8$$

$$\Delta_y = \begin{pmatrix} -37,9 & -0,875 & +15,7 \\ -47 & -1,177 & +15,78 \\ -82,4 & -2,942 & +5,69 \end{pmatrix} = 46,3$$

$$\Delta_y' = \begin{pmatrix} -37,9 & -1,475 & +15,7 \\ -47 & -1,982 & +15,78 \\ -82,4 & -4,635 & +5,69 \end{pmatrix} = 84,9$$

$$\Delta_z = \begin{pmatrix} -37,9 & -120 & -0,875 \\ -47 & -155,7 & -1,177 \\ -82,4 & -354,8 & -2,942 \end{pmatrix} = 56$$

$$\Delta_z' = \begin{pmatrix} -37,9 & -120 & -1,475 \\ -47 & -155,7 & -1,982 \\ -82,4 & -354,8 & -4,635 \end{pmatrix} = 171$$

Calculons à présent les valeurs de  $x$ ,  $y$  et  $z$  dans les deux systèmes et exprimons les poids en mg pour la commodité de la lecture :

$$\text{Mélange I} \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{\Delta_x}{\Delta} = \frac{8,3}{5676} \rightarrow 1,5 \text{ mg. (théorie 9,9)} \\ y = \frac{\Delta_y}{\Delta} = \frac{46,3}{5676} \rightarrow 8,1 \text{ mg. (théorie 6,6)} \\ z = \frac{\Delta_z}{\Delta} = \frac{56}{5676} \rightarrow 9,9 \text{ mg. (théorie 16,5)} \end{array} \right.$$

$$\text{Mélange II} \quad \left\{ \begin{array}{l} x' = \frac{\Delta_{x'}}{\Delta} = \frac{180,8}{5676} \rightarrow 31,8 \text{ mg. (théorie 8,2)} \\ y' = \frac{\Delta_{y'}}{\Delta} = \frac{84,9}{5676} \rightarrow 14,9 \text{ mg. (théorie 11,5)} \\ z' = \frac{\Delta_{z'}}{\Delta} = \frac{171}{5676} \rightarrow 30,1 \text{ mg. (théorie 13,2).} \end{array} \right.$$

En rapprochant les chiffres calculés des chiffres théoriques, on voit que l'ordre de grandeur lui-même n'est pas respecté et qu'il serait impossible de tirer la moindre déduction utile d'une analyse aboutissant à des chiffres aussi fantaisistes.

\*  
\* \*

L'écart que présentent les chiffres théoriques et les chiffres expérimentaux est d'autant plus surprenant que les rotations observées sont assez voisines des rotations calculées : les différences sont de l'ordre de celles que l'approximation des mesures laisse prévoir <sup>(1)</sup>.

Nous nous sommes demandé si l'insuccès de notre tentative provenait d'une cause fondamentale, commune à tous les systèmes dont on tenterait l'analyse par cette voie purement « dispersométrique », ou si cet insuccès tenait à une cause exceptionnelle, particulière au système étudié, et qui en ferait une des exceptions dont nous avons admis plus haut l'indétermination.

Il ne faut pas oublier que c'est seulement par la voie théorique que l'on peut établir rigoureusement l'indétermination fondamentale d'un système par la nullité de son déterminant.

Cette nullité ne se rencontre pas dans la pratique, puisque l'on part de valeurs expérimentales, nécessairement approximatives. L'indétermination se traduit alors par la faible valeur du déterminant, et c'est l'incohérence des valeurs obtenues pour les inconnues qui met sur la voie de l'anomalie du système.

L'incohérence des résultats se rencontre aussi bien dans le cas d'un système dont le déterminant est très petit, et elle est due alors à l'importance que prennent les erreurs relatives, que dans le cas d'un système dont le déterminant est théoriquement nul.

---

<sup>(1)</sup> Nos mesures ne comportaient pas une approximation aussi bonne que celle qui est habituellement admise pour ce genre de détermination ( $\pm 0,05$ ). Les solutions de stérols ne sont pas parfaitement incolores, et les lectures polarimétriques sont quelquefois difficiles, surtout dans le bleu.

L'aspect des deux systèmes est identique, et il peut être difficile de conclure quant à l'indétermination fondamentale d'un système comme celui que nous avons étudié <sup>(1)</sup>.

Il ne semble pas que les mauvais résultats de nos analyses soient imputables au choix des radiations pour lesquelles les déterminations ont été faites. Sans doute, aurait-il mieux valu adopter, outre les raies indigo et verte du mercure, une radiation dans le rouge, mais la différence de longueur d'onde entre le vert du mercure : 5460 Å, et le jaune du sodium : 5893 Å est assez grande pour que les erreurs introduites de ce fait ne soient pas incompatibles avec un dosage acceptable.

Il restait donc à supposer que nous étions tombés d'une façon fortuite sur des corps dont deux au moins possèdent des constantes très voisines, justifiant ainsi la faible valeur du déterminant des systèmes d'équations que nous avons établis.

D'une façon purement théorique, nous avons voulu nous rendre compte si l'analyse d'un autre mélange aurait pu se présenter d'une façon plus favorable, et nous avons calculé les déterminants correspondant à plusieurs groupes de mélanges de trois substances optiquement actives dont la littérature nous offre les constantes rotatoires.

En réalité, ce qui importe dans un pareil calcul n'est pas la valeur absolue du déterminant, mais cette valeur comparée à celle des termes dont elle est la somme algébrique. Aussi obtient-on un renseignement beaucoup plus intéressant en faisant le rapport de la somme des termes positifs à la somme des termes négatifs. Ce rapport est égal à l'unité lorsque le déterminant est nul ; lorsque le rapport est voisin de l'unité, sa valeur donne une idée de la précision avec laquelle le déterminant est connu et de l'importance que prennent les erreurs expérimentales et l'approximation des calculs.

Pour le système cholestérol, ergostérol, zymostérol que nous

---

<sup>(1)</sup> Le calcul d'erreurs est une ressource précieuse pour essayer de trancher une difficulté comme celle-ci. Nous avons cependant renoncé à effectuer ce calcul, qui est assez laborieux, en raison de l'incertitude où nous sommes de la marge de nos erreurs expérimentales.

De plus, le calcul d'erreurs appliqué à un problème de ce genre, aboutit en général à une présomption plutôt qu'à une certitude.

avons étudié, le rapport des termes positifs aux termes négatifs du déterminant est :

$$\frac{212190 + 32091 + 201460}{33577 + 261800 + 156040} = \frac{445741}{451417} = 0,987$$

ce qui est peu avantageux et qui explique les mauvais résultats de l'analyse.

Un système dont les constantes rotatoires sont bien connues est le système  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, hydrure de pinène. Ces corps ont été étudiés en 1911 par Darmois qui a donné la valeur de leur dispersion, la rotation pour le doublet jaune du sodium étant prise pour unité. Ces chiffres ne permettraient pas de calculer la valeur du déterminant, mais ils peuvent convenir pour donner une idée du rapport qui nous intéresse.

|                            | $\alpha_{589}$ | $\alpha_{546}$ | $\alpha_{436}$ |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Hydrure de Pinène. . . . . | 1              | 1,206          | 2,150          |
| $\alpha$ -Pinène . . . . . | 1              | 1,105          | 1,125          |
| $\beta$ -Pinène . . . . .  | 1              | 1,185          | 2,017          |

$$\frac{1,334 + 2,431 + 2,379}{2,231 + 2,548 + 1,358} = \frac{6,144}{6,137} = 1,0011.$$

Nous avons encore calculé ce rapport pour le même système de trois corps, mais en utilisant les radiations de longueur d'onde 5893, 4980 et 4360 Å. Il est de 1,0018, ce qui montre bien que la faible valeur du déterminant n'est pas attachée aux trois radiations pour lesquelles nous avons fait nos mesures.

Les systèmes suivants : camphène, limonène et  $\beta$ -pinène ; éthylidène-camphre, menthol et myrténol ;  $\alpha$ -méthylvinylcarbinol, 2-méthylcyclohexanone, et  $\alpha$ -phényl- $\gamma$ -pentanol choisis au hasard parmi ceux dont la littérature nous offrait les constantes, ont encore donné des résultats du même ordre.

Il semble donc que nous nous trouvions en présence d'une propriété générale : si le système d'équations obtenu en déterminant le pouvoir rotatoire d'un mélange ternaire pour trois radiations différentes n'est pas mathématiquement indéterminé,

il est cependant assez proche de l'indétermination pour qu'on ne puisse pas en tirer parti en chimie analytique <sup>(1)</sup>.

\*  
\*\*

Ayant abandonné l'espoir d'effectuer l'analyse du mélange des trois stérols par voie uniquement polarimétrique, j'ai essayé, toujours avec la collaboration de J. Rabaté, de réaliser cette analyse en basant deux équations seulement sur la détermination polarimétrique, la troisième utilisant la relation gravimétrique qui consiste à écrire que le poids du mélange est égal à la somme des poids de chacun des stérols <sup>(2)</sup>.

Nous avons utilisé les déterminations effectuées pour des longueurs d'onde aussi éloignées que possible, c'est-à-dire pour le jaune du sodium et pour l'indigo du mercure.

Voici les deux systèmes d'équations correspondant respectivement au mélange I et au mélange II :

$$\begin{array}{l} \text{I} \left\{ \begin{array}{l} x + y + z = 0,033 \\ -37,9 x - 120 y + 15,7 z = -0,875 \\ -82,4 x - 354,8 y + 5,69 z = -2,942 \end{array} \right. \\ \\ \text{II} \left\{ \begin{array}{l} x + y + z = 0,033 \\ -37,9 x - 120 y + 15,7 z = -1,475 \\ -82,4 x - 354,8 y + 5,69 z = -4,635 \end{array} \right. \end{array}$$

Le déterminant des coefficients des inconnues (qui est naturellement commun aux systèmes I et II) a une valeur nettement plus avantageuse que dans le cas des déterminations purement polarimétriques.

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -37,9 & -120 & +15,7 \\ -82,4 & -354,8 & +5,69 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = -684 + 5575 + 13430 + 216 - 1292 - 9886 = 7359.$$

<sup>(1)</sup> Si cette propriété était véritablement générale, cela aurait pour conséquence de ne pas permettre de distinguer par l'étude de la dispersion rotatoire si un système est constitué par 3 ou plus de 3 constituants actifs sur la lumière polarisée.

<sup>(2)</sup> En réalité, cela revient à faire état du pouvoir rotatoire spécifique du mélange pour deux radiations.

Les déterminants  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$ ,  $\Delta_z$ ,  $\Delta_{x'}$ ,  $\Delta_{y'}$ ,  $\Delta_{z'}$ , correspondant à chacune des trois inconnues dans les deux systèmes sont :

$$\Delta_x = \begin{pmatrix} 0,033 & 1 & 1 \\ -0,875 & -120 & +15,7 \\ -2,942 & -354,8 & +5,69 \end{pmatrix} = 77,5$$

$$\Delta_{x'} = \begin{pmatrix} 0,033 & 1 & 1 \\ -1,475 & -120 & +15,7 \\ -4,635 & -354,8 & +5,69 \end{pmatrix} = 63,7$$

$$\Delta_y = \begin{pmatrix} 1 & 0,033 & 1 \\ -37,9 & -0,875 & +15,7 \\ -82,4 & -2,942 & +5,69 \end{pmatrix} = 45$$

$$\Delta_{y'} = \begin{pmatrix} 1 & 0,033 & 1 \\ -37,9 & -1,475 & +15,7 \\ -82,4 & -4,635 & +5,69 \end{pmatrix} = 82,8$$

$$\Delta_z = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0,033 \\ -37,9 & -120 & -0,875 \\ -82,4 & -354,8 & -2,942 \end{pmatrix} = 120,2$$

$$\Delta_{z'} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0,033 \\ -37,9 & -120 & -1,475 \\ -82,4 & -354,8 & -4,635 \end{pmatrix} = 96,1.$$

En calculant les valeurs de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ , d'après la formule :

$$u = \frac{\Delta_u}{\Delta}$$

on aboutit aux valeurs suivantes, placées en regard des valeurs théoriques :

|                      | Mélange I |         | Mélange II |         |
|----------------------|-----------|---------|------------|---------|
|                      | Trouvé    | Théorie | Trouvé     | Théorie |
| Cholestérol . . . .  | 10,5      | 9,9     | 8,6        | 8,2     |
| Ergostérol. . . . .  | 6,1       | 6,6     | 11,3       | 11,5    |
| Zymostérol . . . . . | 16,3      | 16,5    | 13,1       | 13,2    |

Ramenons ces chiffres à la composition centésimale de chacun des deux mélanges :

|                      | Mélange I        |                   | Mélange II       |                   |
|----------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                      | Trouvé<br>p. 100 | Théorie<br>p. 100 | Trouvé<br>p. 100 | Théorie<br>p. 100 |
| Cholestérol . . . .  | 31,9             | 30                | 26,0             | 25                |
| Ergostérol. . . . .  | 18,6             | 20                | 34,3             | 35                |
| Zymostérol . . . . . | 49,5             | 50                | 39,7             | 40                |

On voit que l'accord est satisfaisant, et que l'analyse d'un mélange de trois substances définies par leur dispersion rotatoire peut être expérimentalement réalisée avec une bonne approximation.

\*  
\* \*

En définitive, le système d'équations obtenu au cours de l'analyse purement polarimétrique d'un mélange ternaire n'est pas rigoureusement indéterminé si la dispersion obéit à une formule de Drude à un seul terme. Cependant le système est assez proche de l'indétermination pour que les erreurs expérimentales et celles dues à l'approximation des calculs prennent une importance énorme : pratiquement, un pareil système doit être considéré comme indéterminé.

En revanche, si l'on utilise seulement deux équations basées sur la détermination polarimétrique, en leur adjoignant une troisième équation basée sur une détermination gravimétrique, l'analyse indirecte du système ternaire donne des résultats pratiquement utilisables.



## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- AUGER (V.), *Principes de l'analyse chimique*, Armand Colin, édit., Paris, 1921.
- BESSON (H.), *Dosage polarimétrique de l'acide tartrique et de l'acide malique* (Thèse Doct. Pharm., Paris, 1929).
- BRUHAT (G.), *Traité de Polarimétrie*, Masson, édit., Paris, 1930.
- COMELLA (S.), *Sulle variazioni quantitative delle miscele di due sali omogenei e nuovo método indiretto di analisi quantitativa* (Ann. Chimic. Applic., t. **15**, pp. 123-136, 1925).
- DARMOIS (E.), *Recherches sur la polarisation rotatoire* (Ann. Chim. Phys. (8<sup>e</sup> s.), t. **22**, pp. 495-590, 1911).
- DELAUNEY (M.), *Analyse quantitative par rayons X* (Bull. Soc. Chim., t. **39**, pp. 805-819, 1926).
- FAGES Y VIRGILI (J.), *Die indirekten Methode der analytischen Chemie, (Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge, t. 16, pp. 423-492, 1910).*
- FRECHET (M.) et ROULLET (H.), *Nomographie*, Armand Colin, édit., Paris, 1928.
- FUCHS (P.), *Systematische indirekte Analyse. I. Weiterentwicklung des indirekten Methodik durch Aufstellung eines neuen allgemeinen Leitprinzipes* (Z. anal. Ch., t. **79**, pp. 417-451, 1929).
- KAHANE (E.), *Analyse indirecte des systèmes ternaires* (Communic. Soc. Chim., 12 février 1932).
- KAHANE (E.), *Comparaison des méthodes d'analyse indirecte* (Communic. Groupement Jeunes Chimistes, 30 avril 1934).
- KAHANE (E.) et KAHANE (M<sup>me</sup> M.), *Recherches sur les phospho et les silico-tungstates* (Bull. Soc. Chim., t. **49**, pp. 557-567, 1931).
- KAHANE (E.) et RABATÉ (J.), *Analyse polarimétrique des systèmes ternaires. Application au mélange de trois stérols* (Bull. Soc. Chim. biol., t. **14**, pp. 808-821, 1932).
- LEMATTE (L.), BOINOT (G.), KAHANE (E.) et KAHANE (M<sup>me</sup> M.), *Dosage de la Choline et de l'Acétylcholine. Détermination de l'indice de décomposition de l'Acétylcholine* (Journ. Pharm. Chim., [8<sup>e</sup> s.], t. **13**, pp. 371-385, 1931).
- LIESCHE (O.), *Methodisches zur Auswertung von Analysen. II. Die indirekte Analyse* (Ztsch. f. angew. Chem., t. **41**, pp. 1156-1159, 1928).
- LIESCHE (O.), *Methodisches zur Auswertung von Analysen. III. Die indirekte Massanalyse* (Ztsch. f. angew. Chem., t. **42**, pp. 1109-1110, 1929).
- LIESCHE (O.), *Die « indirekte » Analyse* (Ztsch. anal. Chem., t. **81**, pp. 273-275, 1930).
- LUCAS (R.), *Sur les dispersions rotatoires des solutions* (Ann. Phys., [10<sup>e</sup> s.], t. **9**, pp. 381-459, 1928).

- PENAU (H.) et TANRET (G.), *Sur un stérol dextrogyre de la levure, le Zymostérol* (Bull. Soc. Chim. biol., t. **11**, pp. 929-936, 1929).
- POTTIER (R.), *Remarques sur l'analyse indirecte* (Communic. au Group. Jeunes Chimistes, 16 avril 1934).
- RINCK (E.), *Généralités sur l'analyse indirecte* (Bull. Soc. Chim., t. **49**, pp. 1465-1467, 1931).

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE I. — Généralités . . . . .                                   | 3  |
| CHAPITRE II. — Calcul des erreurs dans l'analyse indirecte . . . .    | 7  |
| CHAPITRE III. — Calcul graphique du résultat de l'analyse indirecte . | 14 |
| CHAPITRE IV. — Analyse indirecte des systèmes ternaires . . . . .     | 25 |
| CHAPITRE V. — Analyse polarimétrique des systèmes ternaires . . .     | 30 |
| INDEX BIBLIOGRAPHIQUE . . . . .                                       | 45 |

VU ET APPROUVÉ :  
Paris, le 4 juin 1934  
*Le Doyen de la Faculté des Sciences*  
Ch. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris*  
S. CHARLÉTY



Imp. G. Thone, Liège (Belgique)